

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097234

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

C08F290/06
C08J 5/00
// C08L 55:00

(21)Application number : 2000-279816

(71)Applicant : THREE M INNOVATIVE PROPERTIES CO

(22)Date of filing : 14.09.2000

(72)Inventor : KAWATE KOICHIRO

(54) SHAPE MEMORY POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat resistant shape memory polymer which promotes temperature dependency of size enlargement when recovering to a primary shape.

SOLUTION: A shape memory polymer composes of a precursor of shape memory polymer, which provides (A), (B), (C) and (D). Wherein, (A) means a soft segment having at least two reactive double bonds in a molecule. (B) means a fluorine free monomer having at least one reactive double bond in a molecule and its homopolymer has a glass-transition temperature of 25-200° C. (C) means a monomer containing a fluorine having at least one reactive double bond in a molecule and its homopolymer has a glass-transition temperature of 25-200° C. And (D) means an initiator to the soft segment, the fluorine free monomer and the monomer containing the fluorine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-97234

(P 2 0 0 2 - 9 7 2 3 4 A)

(43) 公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C08F290/06		C08F290/06	4F071
C08J 5/00	CER	C08J 5/00	4J027
// C08L 55:00		C08L 55:00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-279816(P 2000-279816)	(71) 出願人	599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000 , セント ポール, スリーエム センター
(22) 出願日	平成12年9月14日(2000.9.14)	(72) 発明者	川手 恒一郎 神奈川県相模原市南橋本3-8-8 住友 スリーエム株式会社内
		(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 葆 (外1名)
		Fターム(参考)	4F071 AA33X AA44X AA76 AA86 AF60 AH12 BC03 4J027 AA07 AB01 AB02 AG01 BA04 BA06 BA07 BA14 CB03 CD06

(54) 【発明の名称】 形状記憶高分子

(57) 【要約】

【課題】 1次形状への回復の際における賦形温度の依存性を高めた耐熱性の形状記憶高分子を提供する。

【解決手段】 (A) 反応性二重結合を分子内に少なくとも2つもったソフトセグメントと、(B) 反応性二重結合を分子内に少なくとも1つもったフッ素非含有モノマーであって、その単独重合体が25℃以上200℃以下のガラス転移温度を有するものと、(C) 反応性二重結合を分子内に少なくとも1つもったフッ素含有モノマーであって、その単独重合体が25℃以上200℃以下のガラス転移温度を有するものと、(D) 前記ソフトセグメント、前記フッ素非含有モノマー及び前記フッ素含有モノマーに対する開始剤とを備える形状記憶高分子前駆体からなる形状記憶高分子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 反応性二重結合を分子内に少なくとも 2 つもったソフトセグメントと、

(B) 反応性二重結合を分子内に少なくとも 1 つもったフッ素非含有モノマーであって、その単独重合体が 25℃以上 200℃以下のガラス転移温度を有するものと、

(C) 反応性二重結合を分子内に少なくとも 1 つもったフッ素含有モノマーであって、その単独重合体が 25℃以上 200℃以下のガラス転移温度を有するものと、

(D) 前記ソフトセグメント、前記フッ素非含有モノマー及び前記フッ素含有モノマーに対する開始剤と、を備える形状記憶高分子前駆体からなる形状記憶高分子。

【請求項 2】 (A) 反応性二重結合を分子内に少なくとも 2 つもったソフトセグメントと、

(B) 反応性二重結合を分子内に少なくとも 1 つもったフッ素非含有モノマーであって、その単独重合体が 25℃以上 200℃以下のガラス転移温度を有するものと、

(C) 反応性二重結合を分子内に少なくとも 1 つもったフッ素含有モノマーであって、その単独重合体が 25℃以上 200℃以下のガラス転移温度を有するものと、

(D) 前記ソフトセグメント、前記フッ素非含有モノマー及び前記フッ素含有モノマーに対する開始剤と、を備える形状記憶高分子前駆体。

【請求項 3】 形状記憶高分子からなる物品であって、前記形状記憶高分子が、

(A) 反応性二重結合を分子内に少なくとも 2 つもったソフトセグメントと、

(B) 反応性二重結合を分子内に少なくとも 1 つもったフッ素非含有モノマーであって、その単独重合体が 25℃以上 200℃以下のガラス転移温度を有するものと、

(C) 反応性二重結合を分子内に少なくとも 1 つもったフッ素含有モノマーであって、その単独重合体が 25℃以上 200℃以下のガラス転移温度を有するものと、

(D) 前記ソフトセグメント、前記フッ素非含有モノマー及び前記フッ素含有モノマーに対する開始剤と、を備える形状記憶高分子前駆体からなることを特徴とする物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、形状記憶高分子、その前駆体及びそれからなる物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 形状記憶高分子又は形状記憶樹脂と呼ばれる材料は、周知のように、ある温度（賦形温度）で賦形して 1 次形状にした後、そのガラス転移温度以下の冷却でもって成形して 2 次形状にしても、ガラス転移温度以上の加熱により元の 1 次形状に熱的な回復することができる機能性材料の 1 つである。

【0003】 形状記憶高分子は一般に熱可塑性で、例えば特開昭 59-53528 号公報、特開昭 63-179

955 号公報、特開昭 61-293514 号公報、特開平 2-12319 号公報、特開平 2-232242 号公報又は特開平 2-115247 号公報に開示されているように、ポリノボルネン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリウレタン、ポリエステル、アクリル樹脂又はポリオレフィンのような熱可塑性高分子を含んでいる。

【0004】 また、相互侵入網目 (Inter-penetrating Polymer Network: IPN) 型の形状記憶高分子も知られ、通常は、特開平 3-68610 号公報、特開平 3-68611 号公報又は特開平 3-223312 号公報に開示されているようにスチレン系ポリマーとアクリル系ポリマー、アクリル系ポリマーとスチレン系ポリマー、又は、含フッ素ポリマーとアクリルポリマーを絡み合わせて耐熱性の向上を図っている。

【0005】 熱可塑性の形状記憶高分子は 2 次形状に比較的容易に変形（又は成形）することができる。しかしながら、他方で、そのような形状記憶高分子は IPN 型でさえ依然として十分な耐熱性を有しておらず、成形時の歪に基づく残留応力や成形後の外力の作用によって不可逆的なクリープを生じ易い。

【0006】 それに対し、特開昭 62-192440 号公報、特開昭 63-69864 号公報及び特公平 7-78130 号公報には、トランス-1,4-イソプレン、エポキシ樹脂又は反応性ウレタン/アクリル系をベースに形成された形状記憶高分子が開示されている。このような形状記憶高分子は網目構造を付与されて耐熱性に優れ、歪や不可逆なクリープをできる限りなくすようにしている。

【0007】 特に、形状記憶高分子が反応性ウレタン/アクリル系をベースに形成された場合には、線形弾性理論にしたがって実際に整合していることが報告されている (K. Kawale et al., J. Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol.35, 2543(1997) 及び K. Kawale et al., J. Polymer Science, Vol.61, 1413(1996))。このような場合には、形状記憶高分子が温度又は時間に応じた再現性のある熱的回復を定量的に行うことができ、特開平 5-17436 号公報に開示されているように熱履歴計の形で応用されうようになっている。かくして、網目構造を付与された形状記憶高分子は、賦形温度によらず所定の温度で回復をすることができるといえる。

【0008】 それに対し、形状記憶高分子が熱可塑性の場合は、賦形温度に依存して回復をすることが考えられる。熱可塑性の形状記憶高分子は応力緩和し難く、そのガラス転移温度以下の賦形温度で外力を受けて成形された後に当該外力を除去しても、その内部に応力を残留させ、その応力が形状記憶高分子の 1 次形状への回復の速度を促進するからである。しかし、その速度は、熱可塑性の形状記憶高分子の不可逆的なクリープにより小さい。

10

20

30

40

50

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、1次形状への回復の際における賦形温度の依存性を高めた耐熱性の形状記憶高分子、その前駆体及び物品を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 反応性二重結合を分子内に少なくとも2つもったソフトセグメントと、(B) 反応性二重結合を分子内に少なくとも1つもったフッ素非含有モノマーであって、その単独重合体が25℃以上200℃以下のガラス転移温度を有するものと、(C) 反応性二重結合を分子内に少なくとも1つもったフッ素含有モノマーであって、その単独重合体が25℃以上200℃以下のガラス転移温度を有するものと、(D) 前記ソフトセグメント、前記フッ素非含有モノマー及び前記フッ素含有モノマーに対する開始剤と、を備える形状記憶高分子前駆体からなる形状記憶高分子を提供する。

【0011】加えて、本発明は、前記の形状記憶高分子前駆体を提供する。さらに、本発明は、形状記憶高分子からなる物品を提供する。

【0012】以下、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0013】本発明による形状記憶高分子は、つぎの成分を基本的に備える形状記憶高分子前駆体（以下、単に「前駆体」とも言う。）からなる硬化物である。

(A) ソフトセグメント

(B) フッ素非含有モノマー

(C) フッ素含有モノマー

(D) 開始剤

必要に応じて、前駆体は、(E) 硬化促進剤を含有してよい。

【0014】(A) ソフトセグメント

ソフトセグメント(A)は反応性二重結合（例えば、炭素-炭素二重結合）を有する基を分子内に少なくとも2つ有する多官能性の化合物である。反応性二重結合を有する基は、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基であってよい。ソフトセグメント(A)は、形状記憶高分子に網目構造を形成して形状安定性及び耐熱性を付与するほか、ある温度（賦形温度）で応答して当該形状記憶高分子の可逆的な硬化と軟化も可能にする。ソフトセグメント(A)は、分子末端に反応性二重結合を有していることが好ましい。

【0015】上記ソフトセグメント(A)は通常、オリゴマーからなっている。具体的にそのようなオリゴマーは例えばポリカプリラクトン、ポリエステル、ポリウレタンをベースに形成されていることが好ましい。また、そのようなオリゴマーがそれ自体で単独重合体を形成した場合には、一般に-60℃～30℃のガラス転移温度を有することが好ましい。ガラス転移温度が30℃より

も高い場合は、最終的に得られる形状記憶高分子が脆くなる傾向があり、ガラス転移温度が-60℃よりも低い場合は、形状安定性に劣る傾向があるからである。ソフトセグメント(A)の量は、前駆体に対して、5～70重量%、特に30～60重量%であってよい。

【0016】(B) フッ素非含有モノマー及び(C) フッ素含有モノマー

フッ素非含有モノマー(B)及びフッ素含有モノマー

(C)はいずれも反応性二重結合（例えば、炭素-炭素二重結合）を有する基を分子内に少なくとも1つもつ。反応性二重結合を有する基は、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基であってよい。フッ素非含有モノマー(B)及びフッ素含有モノマー(C)のそれぞれは、その単独重合体がそれぞれ25℃以上150℃以下のガラス転移温度を有することが好ましい。モノマー(B)および(C)は、前駆体の硬化物に形状記憶性を付与している。

【0017】フッ素非含有モノマー(B)は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、アクリルアミド、ビニルエステルであってよい。フッ素非含有モノマーの例は、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸ベンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフリル、イソボルニルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸テトラヒドロフリル、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレートである。

【0018】フッ素含有モノマー(C)は、含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、含フッ素ビニルエステルであってよい。フッ素含有モノマーの例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレートの脂肪族鎖の水素を1つ以上のフッ素原子で置き換えたものが挙げられる。フッ素非含有モノマー(B)およびフッ素含有モノマー(C)の量は、それぞれ、前駆体に対して、5～70重量%、特に20～60重量%であってよい。

【0019】また、上述したフッ素非含有モノマー(B)及びフッ素含有モノマー(C)はソフトセグメントと共に適当に（好適には、前駆体に対してそれぞれ20～40重量%）配合された場合、後述する開始剤や硬化促進剤の存在下、互いに大きく異なる熱力学的性質を

もった(i)フッ素を比較的多く含むポリマー(以下、「高フッ素ポリマー」という。)と(ii)フッ素を比較的少なく含むポリマー(以下、「低フッ素ポリマー」という。)とをラジカル重合によって生成することができる。その結果、これら高フッ素ポリマー及び低フッ素ポリマーが相分離し、本発明の形状記憶高分子には相異なる2相の網目構造を付与することができる。

【0020】(D)開始剤および(E)硬化促進剤

開始剤(D)は一般にラジカル開始剤である。開始剤

(D)は、ソフトセグメント、フッ素非含有モノマー及びフッ素含有モノマーの連鎖重合を開始する。好ましい開始剤(D)は、光により容易に分解することができるラジカル開始剤である。なぜならば、比較的短い時間で重合を完結させることができるからである。このようなラジカル開始剤の例は、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン系、2-エチルアントラキノン、チオキサントン系などである。ラジカル開始剤は、例えば、チバガイギーからダロキユアーの商品名で市販されている。

【0021】開始剤(D)は、含有量が特に限定されないが、前駆体に対して0.01~2重量%の量で含まれていることが好ましい。ラジカル開始剤が前駆体に対して0.01重量%より少なく含まれている場合は、重合速度が極めて遅くなる傾向がある。逆に、ラジカル開始剤が前駆体に対して2重量%より少なく含まれている場合は、重合後の樹脂特性が低下する可能性がある。

【0022】必要に応じて、硬化促進剤(E)、例えば多官能性チオール、ジメチルアミノ安息香酸エステルが前駆体にさらに添加されてもよい。硬化促進剤は添加量を特に限定しないが、好適には前駆体に対して0.01重量%~5重量%で添加される。硬化促進剤が0.01重量%より少なく含まれている場合は、無添加との差が明確でなくあまり硬化がない傾向がある。逆に、硬化促進剤が5重量%より多く含まれている場合は、重合後の樹脂特性が低下する可能性がある。

【0023】さらに、本発明者は、上記の形状記憶高分子(以下、「多相形状記憶高分子」とも言う。)が、賦形温度という熱履歴に対し1次形状への熱的な回復を著しく依存させることができる多重形状記憶性を見出した。詳細に述べると、本発明の多相形状記憶高分子は、室温近傍の賦形温度では1次形状への熱的な回復を容易に行うことができるが、賦形温度の上昇に応じて1次形状への熱的な回復を大きく遅延させることができることが分かった。

【0024】かくして、多相形状記憶高分子はつぎのようにして使用することができる。まず、この多相形状記憶高分子を重合により形成するときの形状を1次形状として永久に記憶させる。この1次形状は、後述するように260℃に加熱されても変化しない。つぎに、1次形状の多相形状記憶高分子を100℃以上200℃以下の比較

的高温で2次形状に賦形する。この2次形状は室温程度ではきわめて安定である。すなわち、2次形状の多相形状記憶高分子はたとえ外力を受けても、大きな変形を伴わなければ、少なくとも1つの相のTgが室温よりも高く室温においてきわめて変形しにくから、自発的に復元する。

【0025】あるいは、この多相形状記憶高分子で造花を作製するとき、内側の花弁ほど高温で折りたんで成形すると、一定温度で全ての花弁が一斉に開く典型的な形状記憶高分子で作製した造花と異なり、その花弁が外側から徐々に開くようになる。

【0026】また、本発明の多相形状記憶高分子は1次形状に回復するとき、ゴム状態になる通常の形状記憶高分子よりも比較的高い弾性率(例えば、 $10^1 \sim 10^3$ Pa)を有して、外力の影響を受け難くなっている。かかる場合、本発明の多相形状記憶高分子は、例えば眼鏡のフレーム、医療用ギプス、ブラジャーのワイヤ又は靴等の物品を有利に提供できる。なぜなら、使用により歪を受けたそのような物品を、温水や熱風による加熱によってその歪から容易に回復する作業において弾性率の大幅な低下がないので、外力の作用による不完全な変形が起こりにくいからである。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例にしたがって説明するが、本発明はこれに限定されないことは言うまでもない。

【0028】実施例1~3および比較例1~2

まず、オリゴマーのソフトセグメントをつぎのように合成した。すなわち、乾燥されたメチルエチルケトン(MEK)の溶媒280gに、281.1gのポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製、ブラクセル210)を溶かして溶液を調製した。つぎに、この溶液を40℃に温めながら、132.3gのイソホロンジイソシアネートをそれに添加し、それから、0.0827gのジブチル錫ジラウレートをつぎに滴下した。この状態で、その溶液を3時間保持した後、引き続いて、8.22gのヒドロキシエチルアクリレートをつぎにそこに添加した。その後、溶液はさらに加温して60℃にしながら1時間保持した後、ロータリ・エバポレータをもって上記溶媒を除去して、反応性二重結合を分子内に2つもったソフトセグメント(すなわち、オリゴマー)を得た。

【0029】つぎに、このオリゴマーを、表1の組成に示されるように1種又は2種のアクリル系モノマーと配合して組成物にした。それから、各組成物に、1重量部の光ラジカル開始剤(チバスペシャリティーケミカル(株)製、DAROCURE1173)と1.5重量部のペンタエリスリトール・テトラチオグリコレートからなる硬化促進剤(大阪有機化学工業(株)製、KOS-4)とを添加して形状記憶高分子前駆体を調製した。それから、低圧水銀灯を用いてこの前駆体に100~800nmの波長をもつ

た紫外線を照射して形状記憶高分子を作製した。

【表1】表1 組成

【0030】

	成分1	成分2	成分2 単独 重合物T _g	成分3	成分3 単独 重合物T _g
実施例1	オリゴマーA 50重量部	MMA 50重量部	105℃	TFEMA 50重量部	90℃
実施例2	オリゴマーA 50重量部	tBA 50重量部	43℃	TFEMA 50重量部	90℃
実施例3	オリゴマーA 50重量部	MMA 50重量部	105℃	ビスコート 8FM 50重量部	36℃
比較例1	オリゴマーA 50重量部	MMA 50重量部	105℃	—	—
比較例2	オリゴマーA 50重量部	MMA 50重量部	105℃	tBA 50重量部	43℃

【0031】MMA：メチルメタクリレート

TFEMA：テトラフルオロエチルメタクリレート

tBA：t-ブチルアクリレート

ビスコート8FM：オクタフルオロペンチルメタクリレート

(大阪有機化学工業株式会社製)

【0032】つぎに、各形状記憶高分子について、モルフォロジーの観察及び形状回復率（形状記憶高分子が2次形状から1次形状（平板状）に戻る割合）の測定を行った。特に、実施例1の形状記憶高分子については、弾性率の測定をさらに行った。モルフォロジーの観察は光学顕微鏡（オリンパス光学工業（株）製、BH-2）を使用して行った。その際、倍率は640倍に調整した。表2に、各形状記憶高分子の観察結果を示す。

【0033】

【表2】表2 モルフォロジー

	モルフォロジー
実施例1	1ミクロン程度のドメインを確認
実施例2	1ミクロン程度のドメインを確認
実施例3	1ミクロン程度のドメインを確認
比較例1	均一な構造
比較例2	均一な構造

付形温度	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
125℃	4%	73%	51%	100%
85℃	53%	81%	50%	100%
50℃	93%	100%	66%	100%

【0037】

20 表2は、本発明の形状記憶高分子が2相構造になっていることを示している。

【0034】（形状回復率の変形温度依存性）形状回復率の測定はつぎのように行った。まず、上述した形状記憶高分子から1mmの厚さもった板状（1次形状）の試料を作製した。それから、上記試料は、所定の賦形温度（125℃、85℃又は50℃）でもって直角に折り曲げ2次形状に成形した後、20℃に急冷した。つぎに、その試料を50℃の温水に5分間浸した後その温水から取り出してその曲げ角度を測定し、次の式によって形状回復率を求めた。

【0035】形状回復率=(Θ_1/Θ_2) x 100 [%]

Θ_1 ：2次形状になった試料の曲げ角度（すなわち90°）

Θ_2 ：2次形状から回復した試料の曲げ角度

2次形状から回復した試料の曲げ角度は、40℃の温水に5分間浸した場合にも測定して形状回復率を求めた。表3及び表4に、50℃及び40℃の温水を使用したときの形状回復率をそれぞれ示す。

【0036】

40 【表3】表3 50℃/5分での形状回復率

50 【表4】表4 40℃/5分での形状回復率

付形温度	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
125℃	0%	21%	20%	48%
85℃	0%	24%	21%	48%
50℃	53%	75%	59%	45%

表 3 及び表 4 は、形状回復率が変形温度に依存していることを示している。本発明の形状記憶高分子が低温で受けた変形ほど容易に回復しやすいことがわかる。

【0038】（弾性率の温度依存性）実施例 1 の形状記憶高分子について弾性率を測定した。詳細に述べると、まず、前述した形状記憶高分子を、1.9mm の厚さと 12.2mm の幅と 50mm の長さをもった測定試料に加工した。つぎに、測定試料は 5℃/分の昇温速度でもって -80℃～125℃の温度に加熱しながら、動的粘弾性測定装置

（レオメトリックス社製、RDA 11）を用いて、1Hz における振り弾性率（剛性率）を測定した。表 5 には、-80℃～125℃の温度における振り弾性率の実部（貯蔵弾性率： G' ）、虚部（損失弾性率： G'' ）及び $\tan \delta$ ($=G''/G'$) を示す。また、表 6 には、典型的な形状記憶高分子が 1 次形状に回復する温度近傍における振り弾性率を示す。

【0039】

【表 5】表 5 実施例 1 の硬化物の貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G''

温度(℃)	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan \delta$	温度(℃)	G' (Pa)	G'' (Pa)	$\tan \delta$
-80	1.9E9	2.4E7	0.011	30	8.6E8	1.3E8	0.15
-70	1.9E9	2.3E7	0.012	40	5.6E8	1.3E8	0.23
-60	1.8E9	2.5E7	0.014	50	2.8E8	9.2E7	0.33
-50	1.8E9	2.9E7	0.016	60	1.4E8	6.0E7	0.43
-40	1.7E9	3.4E7	0.020	70	5.9E7	3.0E7	0.51
-30	1.7E9	4.2E7	0.025	80	2.0E7	1.3E7	0.65
-20	1.5E9	4.9E7	0.033	90	6.3E6	5.1E6	0.81
-10	1.5E9	6.0E7	0.040	100	2.4E6	1.4E6	0.58
0	1.4E9	7.3E7	0.052	110	1.7E6	5.3E5	0.29
10	1.2E9	9.1E7	0.076	120	1.5E6	2.4E5	0.16
20	1.1E9	1.2E8	0.11	125	1.3E6	1.7E5	0.13

50℃における剛性率の値は、室温におけるポリエチレンの剛性率(2.6E8 Pa)とほぼ同じであり、形状回復時の弾性率が通常の形状記憶高分子に比べて高い。

【0040】

【表 6】表 6 形状記憶高分子の形状回復時の弾性率

	形状回復温度	回復温度+5℃における弾性率
ポリノルボルネン	35℃	1E6 Pa
トランスポリイソプレン	67℃	1E6 Pa
スチレン-ブタジエン	60-90℃	1E7 Pa
ポリウレタン	50℃	1E6 Pa

表 5 及び表 6 から、本発明の形状記憶高分子が従来の典型的な形状記憶高分子よりも高温での弾性率が高いことがわかる。

【0041】（2 次形状の室温における安定性）実施例 1 の硬化物を 125℃のオープン中で折り曲げて、折り曲げ角度を 90 度に設定し、室温に戻して変形を固定した。この試料の折り曲げ部分に 0.02N/m のトルクを 30 分間作用させ、曲げ角度を 120 度まで開いた。この試料を室温に 20 時間放置したところ、角度は 92 度

にまで戻った（回復率 98%）。

【0042】（1 次形状の耐熱性評価）上記のサンプルを 260℃の半田浴の中に 1 分間漬けたところ、まっすぐな状態に戻ったが、熱劣化は観察されなかった。

【0043】（誘電特性）実施例 1 と比較例 1 のサンプルの誘電率と損失を横川-ヒューレットパッカード社製のインピーダンスアナライザー 4192A を用いて評価した。

【0044】

【表 7】表 7 実施例 1 の試料の誘電的性質

Frequency	100kHz	500kHz	1MHz	5MHz	10MHz
ϵ_r	3.16	3.12	3.09	3.03	3.05
$\tan \delta$	0.0200	0.0203	0.0213	0.0227	0.0217

【 0 0 4 5 】

【表 8】表 8 比較例 1 の試料の誘電的性質

Frequency	100kHz	500kHz	1MHz	5MHz	10MHz
ϵ_r	3.61	3.51	3.46	3.36	3.36
$\tan \delta$	0.0294	0.0301	0.0319	0.0347	0.0342

【 0 0 4 6 】

【発明の効果】 本発明の形状記憶高分子はフッ素系材料

であり、低い誘電率を有し且つ耐薬品性に優れており、
電子材料にも有利に適用可能である。